

УДК 661.183:665.7.032.5

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ ГУМИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2021 г. С. Б. Селянина^{1,*}, А. С. Орлов¹, И. Н. Зубов¹, А. В. Канарский², С. В. Гаврилов^{2,**}, Ю. Г. Хабаров^{3,***}

¹ ФГБУН ФИЦ комплексного изучения Арктики имени акад. Н.П. Лаверова УрО РАН, 163000 Архангельск, Россия

² ФГБОУВО “Казанский национальный исследовательский технологический университет”, 420015 Казань, Россия

³ Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 163002 Архангельск, Россия

*e-mail: gumin@fciarctic.ru

**e-mail: ser-gavr@mail.ru

***e-mail: khabarov.yu@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2020 г.

После доработки 01.06.2020 г.

Принята к публикации 03.06.2020 г.

Получен препарат гуминовых кислот торфа, модифицированных электрохимической обработкой в щелочной среде на железных электродах. Методом динамического светорассеяния (квантовой корреляционной спектроскопии) определено влияние электрохимической обработки на дисперсный состав частиц гумусовых веществ. Показано, что гуминовые соединения в растворе находятся преимущественно в виде агломератов (130–6000 нм), дисперсный состав которых при электрохимической обработке становится более однородным, а способность к ассоциативным взаимодействиям снижается.

Ключевые слова: гуминовые вещества, электрохимическая обработка, гидродинамический размер частиц, дисперсные параметры, межмолекулярные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0023117721020080

ВВЕДЕНИЕ

Гумусовые вещества (гуминовые и фульвокислоты) относятся к группе природных полифункциональных и макромолекулярных соединений ароматической природы [1–3]. Источником гумусовых веществ выступают каустобиолиты, при этом наиболее привлекательным сырьем для их промышленного получения, с позиций комплексной химической переработки и ввиду способности к возобновлению сырьевой базы, является торф. Россия по объему разведанных запасов торфа занимает одно из первых мест в мире [4–6].

Особенности молекулярной структуры и наличие большого количества функциональных групп обуславливают способность гумусовых кислот к химическому взаимодействию с различными веществами (ионами металлов, пестицидами, микотоксинами и др.) [7–11], что делает перспективным их использование, как в качестве сорбента, так и в качестве наноносителя. Наряду с этим гумусовые вещества обладают высокой биологической активностью, что привлекательно при производстве кормовых добавок и удобрений [12, 13].

Сложность и непостоянство состава позволяют говорить о гумусовых веществах как о молекулярных ансамблях с широким набором свойств. Данные особенности их строения являются предпосылками для разработки методов модификации.

Подробно исследовано воздействие на структуру и свойства гуминовых кислот механохимической обработки торфа. Механохимическая обработка в сочетании с различными реагентами приводит к изменению выхода и качественных характеристик гумусовых веществ, происходит увеличение сорбционной емкости в отношении тяжелых металлов [14].

Также проведены многочисленные исследования о влиянии на выход, структуру и свойства гуминовых кислот ультразвуковой обработки торфа. Установлено, что в результате ультразвуковой обработки увеличивается стабильность получаемых водных растворов [15].

Применяя различные способы обработки, можно целенаправленно изменять характеристики гумусовых веществ, в зависимости от сферы использования [16–19]. В частности, варьирова-

Таблица 1. Основные характеристики образца верхового торфа

Показатель	Значение
Глубина отбора, см	20–80
Степень разложения, %	5–10
Насыпная плотность, кг/м ³	54.0
Зольность, %	2.3
Массовая доля групповых компонентов, % от ОВ	
Экстрактивные вещества	1.5
Биополимеры гумусовой природы	16.2
Гуминовые кислоты	15.0
Фульвокислоты	1.2
Легкогидролизуемые вещества	54.9
Трудногидролизуемые вещества	14.5
Лигнин Класона	12.9
Содержание основных элементов, % от ОВ	
N	1.3
C	52.2
H	7.1
O + S	39.4

ние размеров ассоциатов может положительно влиять на биодоступность гуминовых веществ.

Коллоидно-дисперсные параметры, например гидродинамический размер частиц, являясь важной характеристикой, определяющей свойства гумусовых веществ, могут оказывать существенное влияние на биодоступность целевых продуктов на их основе [20, 21]. Вместе с тем данные аспекты применительно к гуминовым соединениям освещены недостаточно [22]. В этой связи изучение изменения дисперсного состава гумусовых веществ в результате физико-химических воздействий является актуальной задачей.

Цель данной работы – оценить влияние электрохимической обработки на дисперсный состав гуминовых соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гуминовые вещества выделяли методом экстракции из образца верхового торфа, отобранного на территории грядово-мочажинного комплекса Иласского болотного массива (Архангельская обл., Приморский район, 64°19'43.3" с.ш., 40°36'45" в.д.). Основные характеристики торфа представлены в табл. 1.

Экстракцию измельченного торфа проводили 0.1 н раствором NaOH, при гидромодуле 1:50 в течение 24 ч без нагревания и при постоянном перемешивании. Раствор гумусовых веществ отделяли фильтрованием и подкисляли соляной кис-

лотой до pH 2. Осадок выделившихся гуминовых кислот отделяли центрифугированием, промывали небольшим количеством дистиллированной воды и высушивали в вакуум-сушильном шкафу при комнатной температуре. Выход препарата ГК составил 15%.

Элементный состав гуминовых кислот определяли методом сжигания на анализаторе *EuroEA 3000 CHN (Eurovector, S.p.A.)*. Содержание основных элементов в полученном препарате гуминовых кислот в пересчете на органическое вещество составило: N 4.1%, C 61.5%, H 6.7% и O 27.7%. Зольность составляет не более 0.5% от а.с.в.

Электрохимическую обработку (электролиз) проводили в щелочной среде с железными электродами [23]. Обработку осуществляли в растворе с концентрацией гуминовых соединений 0.5 г/л в присутствии 1%-ной NaOH при плотности тока 165 А/м² в течение 3 ч.

Спектральные характеристики растворов гуминовых веществ оценивали с использованием спектрометра *UV-1800 (Shimadzu)*. Перед измерением спектральных характеристик концентрацию гуминовых веществ в исследуемых растворах доводили до 25 мг/л путем разбавления дистиллированной водой.

Коллоидно-дисперсные параметры гуминовых соединений определяли до и после электролиза методом квантовой корреляционной спектроскопии с использованием лазерного анализатора *HoribaLB 550*, который позволяет оценивать как распределение частиц по размерам в диапазоне $d = 1–6000$ нм, так и их вклад в рассеяние света. Измерение дисперсных параметров проводили при исходной концентрации и после разбавления в 100 раз.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерения коллоидно-дисперсных параметров водно-щелочных растворов гуминовых соединений торфа методом динамического рассеяния света указывают на то, что гумат натрия в растворах с концентрацией более 0.5 г/л представляет собой полидисперсную смесь частиц размером 130–6000 нм с бимодальным распределением.

В области более низких концентраций гумата натрия (5–10 мг/л) образование крупных ассоциатов практически не наблюдается (рис. 1 а, б). При этом в растворах удается идентифицировать две группы частиц: доминирующая – диаметром до 15 нм (отдельные макромолекулы и мелкие ассоциаты) и более крупные супрамолекулярные образования 150–6000 нм, количество которых не превышает 1%, а суммарный вклад в светорассеяние превышает 70%.

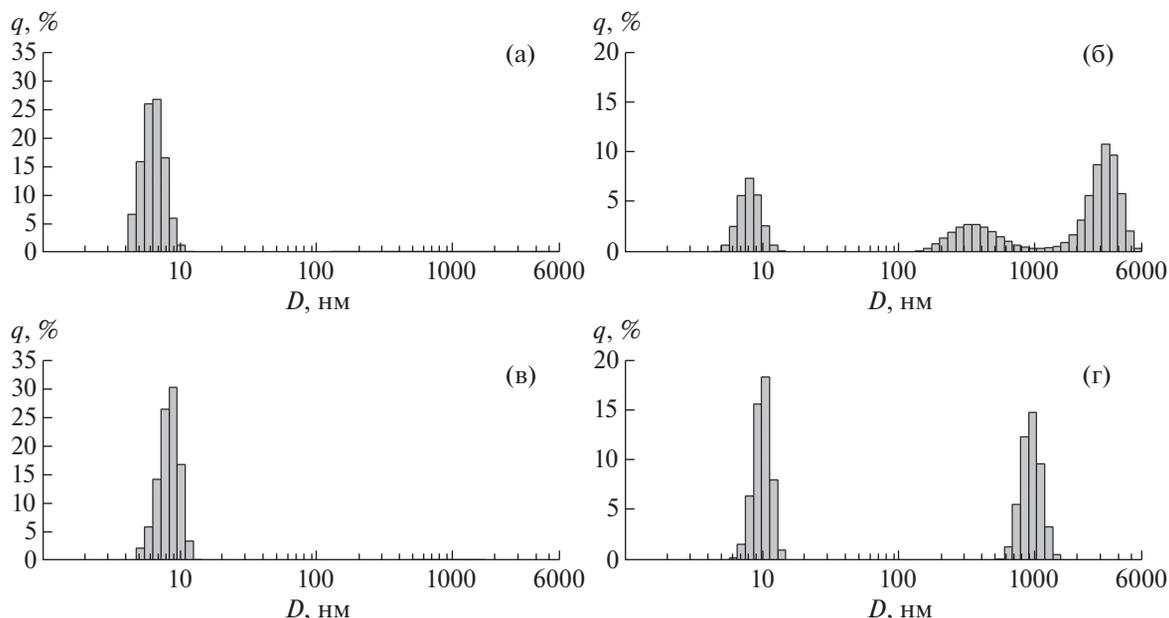


Рис. 1. Гидродинамические (коллоидно-дисперсные) параметры торфяных гуматов до и после электролиза: распределение частиц по размерам (а), (в); вклад в светорассеяние (б), (г).

Таким образом, в водных растворах макромолекулы гумата натрия находятся в динамическом равновесии, которое в области высоких концентраций смещено в сторону образования крупных надмолекулярных образований, что согласуется с данными, представленными в [24, 25].

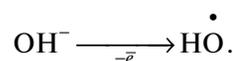
При электрохимической обработке происходит перераспределение структурной организации частиц на наноуровне (рис. 1 в, г). Система остается полидисперсной бимодальной, но становится более однородной. При электрохимической обработке меняется дисперсность частиц. Доля частиц с размерами 10–15 нм увеличивается от 8 до 50%, при одновременном снижении вклада частиц 5–10 нм – с 91 до 49%; менее 1% составляют частицы с размерами 600–1700 нм.

Процесс электрохимической обработки раствора гуминовых кислот проводили в щелочном

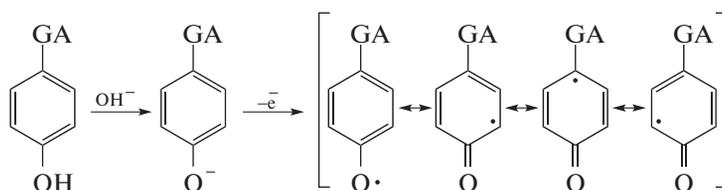
растворе, в котором присутствуют гидроксильный анион и органические полианионы, образующиеся в результате ионизации. Анодная реакция с участием гидроксильного аниона приводит к образованию воды и кислорода:



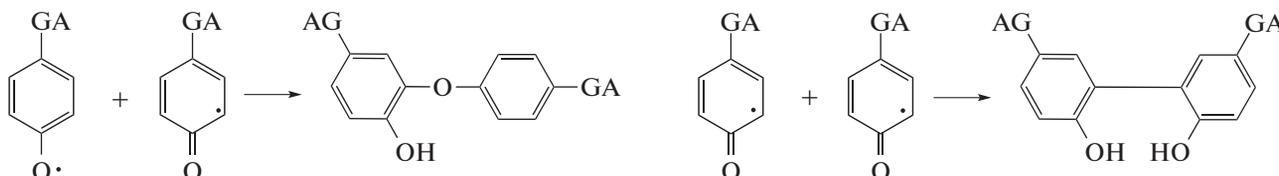
На первой стадии этой реакции из гидроксильного аниона образуется свободный радикал:



На аноде может протекать одноэлектронный перенос с участием ионизированных форм фенольной или карбоксильной групп, наличие которых в гуминовых веществах не подлежит сомнению [26].

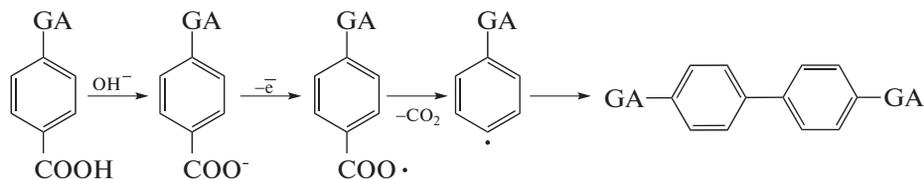


За счет этого образуются свободные радикалы. Основным процессом для феноксильного свободного радикала является процесс рекомбинации с образованием новых С–С- или С–О-связей.



Карбоксилатный свободный радикал также малоустойчив, легко декарбоксилируется с выделением

устойчивой молекулы диоксида углерода и нового свободного радикала с последующей рекомбинацией:



Кроме того, наличие неорганического и органических свободных радикалов может приводить к их перекрестной рекомбинации. Гидроксильный свободный радикал может взаимодействовать не только с другим свободным радикалом, но и с макромолекулами гуминовых кислот. Известно, что в результате таких реакций может протекать деполимеризация [27]. Таким образом, при электрохимической обработке возможно протекание разнонаправленных процессов.

Этим может объясняться существенное снижение доли отдельных макромолекул гуминовых кислот (частиц глобулярной конформации с размерами менее 10 нм) в электрохимически обработанном препарате. Таким образом, выявленные изменения при электрохимической обработке гуминовых веществ предположительно обусловлены электромагнитным и тепловым воздействием и объясняются увеличением числа активных центров (ионизированных форм фенольной или карбоксильной групп), ответственных за укрупнение макромолекул. При этом снижается склонность гуминовых соединений к ассоциации за счет уменьшения количества групп, способных образовывать водородные связи (-ОН и -СООН),

в результате чего образуются агрегаты меньшего размера, чем у исходных гуматов.

Стоит отметить, что при электролизе в щелочной среде анодного растворения железа практически не происходит [28, 29]. В то же время в ходе электрохимической обработки торфяных гуматов наблюдается выпадение осадков с низкой долей органического вещества (суммарное содержание *СНН* составляет чуть более 16%). Вероятно, при электролизе на поверхности анода происходит образование гидрокомплексов железа, которые служат центрами агломерации макромолекул гуминовых веществ.

На рис. 2 представлены электронные спектры исходных и электрохимически модифицированных гуминовых соединений торфа.

Спектральные характеристики (рост коэффициента цветности Шпрингера A_{465}/A_{650} от 6.3 до 19.7) указывают на увеличение доли периферического алифатического компонента ГК [30] во время электролиза, что, вероятно, связано с агломерацией ароматического компонента ГК на гидроксиде железа и его последующим осаждением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ дисперсного состава показал, что частицы ГВ находятся в растворах в виде агломератов. Выявлен существенный вклад ассоциативных процессов в формирование их свойств, при этом с ростом концентрации наблюдается смещение равновесия в сторону крупных частиц. Показано, что при электрохимическом воздействии происходит изменение дисперсного состава частиц: он становится более однородным. Зафиксировано укрупнение отдельных макромолекул гумусовых веществ, при этом снижается их способность к ассоциативным (обратимым межмолекулярным) взаимодействиям, что приводит к образованию агрегатов меньшего размера, чем у исходных гуматов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-05-70087.

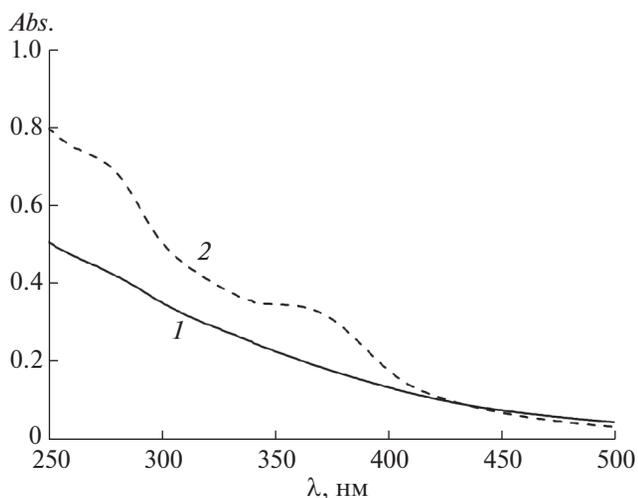


Рис. 2. УФ-спектры ГВ до (1) и после электрохимической обработки (2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д.* // Известия КНЦУРО РАН. 2010. Т. 1. С. 24.
2. *Попов А.И.* Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Е.И. Ермакова. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. 248 с.
3. *Amir S., Jouraiphy A., Meddich A., Gharous M.E., Winterton P., Hafidi M.* // J. Hazard. Mater. 2010. V. 177. № 1–3. P. 524.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.064>
4. *Штин С.М.* // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2011. № 7. С. 82.
5. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
6. *Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И.* Химия почв. М.: Высш. шк., 2005. 558 с.
7. *Маслак Я.В., Можарова И.В., Смирнова В.А.* // Вестник БГУ. 2011. № 1. С. 69.
8. *Boguta P., D’Orazio V., Senesi N., Sokotowska Z., Szewczuk-Karpisz K.* // J. Environ. Manage. 2019. V. 245. P. 367.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.098>
9. *Yang C., Zeng Q., Yang Y., Xiao R., Wang Y., Shi H.* // J. Ind. Eng. Chem. 2014. V. 20. № 3. P. 1133.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.001>
10. *Celebi O., Kilikli A., Erten H.N.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 168. № 2–3. P. 695.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.090>
11. *Yang T., Hodson M.E.* // Sci. Total Environ. 2019. V. 647. P. 290.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.457>
12. *Гаврилов С.В.* Комплексная переработка торфа на биопродукты: дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2017. 152 с.
13. *Canellas L.P., Olivares F.L., Aguiar N.O., Jones D.L., Nebbioso A., Mazzei P., Piccolo A.* // Sci. Hortic. 2015. V. 196. P. 15.
<https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.09.013>
14. *Иванов А.А., Юдина Н.В., Ильина А.А., Ломовский О.И.* // Вестник Томского государственного педагогического университета. 2008. № 4. С. 38.
15. *Yao B., Liu Y., Zou D.* // Chemosphere. 2019. V. 226. P. 298.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.098>
16. *Силкин С.В., Куликов Е.Е., Попов И.А.* // Труды МФТИ. 2018. Т. 10. № 3. С. 86.
17. *Kyzas G.Z., Bikiaris D.N., Lambropoulou D.A.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 230. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.015>
18. *Terashima M., Tanaka S., Fukushima M.* // Chemosphere. 2007. V. 69. № 2. P. 240.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.012>
19. *Promptov M., Stepanov A., Aleshin A., Kolesnikova M.* // Chem. Eng. Res. Des. 2016. V. 108. P. 217.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.03.013>
20. *Jia W., Zhai S., Ma C., Cao H., Xing B.* // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2019. V. 169. P. 848.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.072>
21. *Kovács P., Posta J.* // Microchem. J. 2005. V. 79. № 1–2. P. 49.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.10.012>
22. *Li C., Berns A.E., Schäffer A., Séquaris J.M., Ver-eecken H., Ji R., Klumpp E.* // Chemosphere. 2011. V. 84. № 4. P. 409.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.057>
23. *Гаврилов С.В., Канарский А.В., Сидоров Ю.Д., Поливанов М.А.* // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 18. С. 184.
24. *Парфенова Л.Н., Труфанова М.В., Селянина С.Б., Боголицын К.Г., Орлов А.С., Стригуцкий В.П.* // Фундаментальные исследования. 2014. № 12. С. 1411.
25. *Селянина С.Б., Зубов И.Н., Орлов А.С., Соколова Т.В., Ярыгина О.Н., Татаринцева В.Г.* // Природопользование. 2018. № 2. С. 134.
26. *Al-Faiyz Y.S.S.* // Arab. J. Chem. 2017. V. 10. P. 839.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjcs.2012.12.018>
27. *Kvat C., Granese D., Flaibani A., Pollesello P., Paoletti S.* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1993. V. 193. № 3. P. 927.
<https://doi.org/10.1006/bbrc.1993.1714>
28. *Vatankhah G., Drogowska M., Menard H., Brossard L.* // J. Applied Electrochem. 1998. V. 28. № 2. P. 173.
<https://doi.org/10.1023/A:1003230725414>
29. *Harvey T.J., Walsh F.C., Nahlé A.H.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 266. P. 160.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.014>
30. *Меркушина Г.А., Ларин С.И., Ларина Н.С.* // Вестник ТГУ. 2013. № 4. С. 187.